

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-140373

(43)Date of publication of application : 26.05.1998

(51)Int.Cl.

C23C 28/04

C23C 14/08

C25D 9/04

H01L 21/203

H01L 31/04

(21)Application number : 09-021466

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 04.02.1997

(72)Inventor : ARAO KOZO

NAKAGAWA KATSUMI

IWASAKI YUKIKO

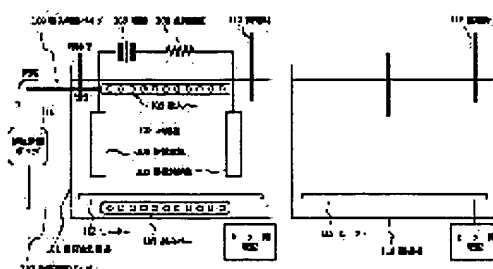
KONDO TAKAHARU

(54) PRODUCTION OF ZINC OXIDE THIN FILM, SEMICONDUCTOR DEVICE SUBSTRATE USING THE SAME AND PHOTOVOLTAIC DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To stably produce a uniform zinc oxide thin film excellent in adhesion by forming a primary zinc oxide thin film on a substrate by a supporting method and electrolytically precipitating a secondary zinc oxide thin film thereon by using a suitable electrolyte.

SOLUTION: Primary zinc oxide thin film is formed on a substrate 103 by a supporting method. As this substrate, a stainless steel, glass coated with aluminum or the like can be used. The substrate 103 is immersed in an aq. soln. stored in a corrosion resistance vessel 101 and is used as a cathode, and energizing is executed to the space between it and a counter electrode 104 as an anode. This aq. soln 102 contains nitric acid ions and zinc ions respectively by about 0.001 to 1.0mol/l and contains carbohydrates such as monosaccharides by 0.001 to 1.0mol/l, and its temp. is regulated to $\geq 50^{\circ}\text{C}$. Furthermore, the current density of the electric current is preferably regulated to 10mA to 10A/dm². Moreover,



as the counter electrode 104, a zinc electrode is preferably used. In this way, the secondary zinc oxide thin film is formed on the primary zinc oxide thin film with tight adhesion.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than withdrawal the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application] 15.03.2004

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011459584 **Image available**
WPI Acc No: 1997-437491/199741
XRAM Acc No: C97-140536
XRPX Acc No: N97-363656

Production of zinc oxide thin film - using electrolyte containing nitrate ions, zinc ions and carbohydrate.

Patent Assignee: CANON KK (CANO)
Inventor: ARAO K; IWASAKI Y; KONDO T; NAKAGAWA K
Number of Countries: 010 Number of Patents: 009
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 794270	A1	19970910	EP 97301408	A	19970304	199741 B
JP 10140373	A	19980526	JP 96302576	A	19961114	199831
			JP 9721466	A	19961114	
JP 10195693	A	19980728	JP 9745670	A	19970228	199840
KR 97067954	A	19971013	KR 977430	A	19970306	199843
<i>can</i> <u>US 5804466</u>	A	19980908	US 97811288	A	19970304	199843
EP 794270	B1	20000614	EP 97301408	A	19970304	200033
DE 69702277	E	20000720	DE 602277	A	19970304	200041
			EP 97301408	A	19970304	
CN 1168929	A	19971231	CN 97110926	A	19970306	200168
KR 294098	B	20010917	KR 977430	A	19970306	200231

Priority Applications (No Type Date): JP 96302576 A 19961114; JP 9648868 A 19960306; JP 9721466 A 19961114

Cited Patents: 1.Jnl.Ref; JP 8260175; US 5203986

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 794270	A1	E	30	C25D-009/08	
Designated States (Regional): CH DE FR GB IT LI					
JP 10140373	A		17	C23C-028/04	Div ex application JP 96302576
JP 10195693	A		25	C25D-009/08	
KR 97067954	A			H01L-031/04	
US 5804466	A			H01L-031/00	
EP 794270	B1	E		C25D-009/08	
Designated States (Regional): CH DE FR GB IT LI					
DE 69702277	E			C25D-009/08	Based on patent EP 794270
CN 1168929	A			C25D-003/00	
KR 294098	B			H01L-031/04	Previous Publ. patent KR 97067954

Abstract (Basic): EP 794270 A

A ZnO film is formed by applying a current between a conductive substrate and an electrode, immersed in an aqueous solution containing at least nitrate and zinc ions, and a carbohydrate. Also claimed is a semiconductor or photoelectric conversion device having a ZnO film on a substrate, the film composed of 1st and 2nd layers having fine and large crystal grain sizes respectively. The c axes of the crystals are oblique or perpendicular to the substrate.

USE - The 2nd film acts as an efficient reflection layer for collecting longer wavelength light, and also suppresses current overflow at the time of shunt.

ADVANTAGE - The film is stably produced, and has excellent adhesion to the substrate.

Dwg.1/8

Title Terms: PRODUCE; ZINC; OXIDE; THIN; FILM; ELECTROLYTIC; CONTAIN;
NITRATE; ION; ZINC; ION; CARBOHYDRATE
Derwent Class: L03; P42; U12
International Patent Class (Main): C23C-028/04; C25D-003/00; C25D-009/08;
H01L-031/00; H01L-031/04
International Patent Class (Additional): B05D-001/36; C23C-014/08;
C23C-028/00; C25D-007/12; C25D-009/02; C25D-009/04; H01L-021/00;
H01L-021/203; H01L-031/0224; H01L-031/0236; H01L-031/18; H01L-031/20
File Segment: CPI; EPI; EngPI
Manual Codes (CPI/A-N): L04-E05D
Manual Codes (EPI/S-X): U12-A02; U12-A02C
Derwent Registry Numbers: 1520-S

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-140373

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 2 3 C 28/04

C 2 3 C 28/04

14/08

14/08

H

C 2 5 D 9/04

C 2 5 D 9/04

H 0 1 L 21/203

H 0 1 L 21/203

S

31/04

31/04

A

審査請求 未請求 請求項の数43 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号

特願平9-21466

(62) 分割の表示

特願平8-302576の分割

(22) 出願日

平成 8 年(1996) 11月14日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号

(72) 発明者 荒尾 浩三

東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号キヤノ

ン株式会社内

(72) 発明者 中川 克己

東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号キヤノ

ン株式会社内

(72) 発明者 岩▲崎▼ 由希子

東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号キヤノ

ン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 丸島 備一

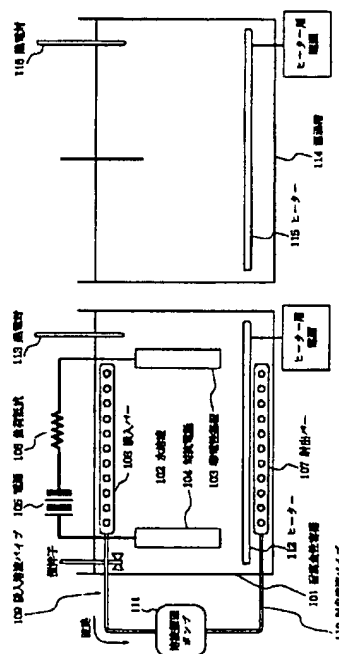
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化亜鉛薄膜の製造方法、それを用いた半導体素子基板及び光起電力素子

(57) 【要約】

【課題】 電析による酸化亜鉛薄膜の形成を安定化し、かつ基板密着性に優れた製造方法を提供する。特に、光起電力素子の光閉じ込め層に適用するのに好適な酸化亜鉛薄膜とする。

【解決手段】 基体上にスパッタ法により第1の酸化亜鉛薄膜を形成する工程と、少なくとも硝酸イオン、亜鉛イオン、及び炭水化物を含有してなる水溶液に前記基体を浸漬し、該溶液中に浸漬された電極との間に通電することにより、第2の酸化亜鉛薄膜を前記第1の酸化亜鉛薄膜上に形成する工程とを有することを特徴とする酸化亜鉛薄膜の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体上にスパッタ法により第1の酸化亜鉛薄膜を形成する工程と、少なくとも硝酸イオン、亜鉛イオン、及び炭水化物を含有してなる水溶液に前記基体を浸漬し、該溶液中に浸漬された電極との間に通電することにより、第2の酸化亜鉛薄膜を前記第1の酸化亜鉛薄膜上に形成する工程とを有することを特徴とする酸化亜鉛薄膜の製造方法。

【請求項2】 前記炭水化物が単糖類、二糖類、又は多糖類であることを特徴とする請求項1記載の酸化亜鉛薄膜の製造方法。

【請求項3】 前記炭水化物が2種類以上の炭水化物の混合物であることを特徴とする請求項1記載の酸化亜鉛薄膜の製造方法。

【請求項4】 前記炭水化物の水溶液中の濃度が0.001mol/lから1.0mol/lであることを特徴とする請求項1記載の酸化亜鉛薄膜の製造方法。

【請求項5】 前記導電性基板がステンレス板、銅板、銅板、真鍮板、アルミニウム板から選ばれる一種であることを特徴とする請求項1記載の酸化亜鉛薄膜の製造方法。

【請求項6】 前記電極が亜鉛電極であることを特徴とする請求項1記載の酸化亜鉛薄膜の製造方法。

【請求項7】 前記水溶液の温度が50℃以上であることを特徴とする請求項1記載の酸化亜鉛薄膜の製造方法。

【請求項8】 前記電流の電流密度が10mA/dm²から10A/dm²であることを特徴とする請求項1記載の酸化亜鉛薄膜の製造方法。

【請求項9】 前記基体は、支持体上に金属層を形成したものであることを特徴とする請求項1記載の酸化亜鉛薄膜の製造方法。

【請求項10】 前記金属層はアルミニウムであることを特徴とする請求項9記載の酸化亜鉛薄膜の製造方法。

【請求項11】 前記支持体を蝕刻する工程を含むことを特徴とする請求項9記載の酸化亜鉛薄膜の製造方法。

【請求項12】 前記支持体は、ガラス、セラミクス、又は樹脂であることを特徴とする請求項9記載の酸化亜鉛薄膜の製造方法。

【請求項13】 前記導電性基板が長尺基板であることを特徴とする請求項1記載の酸化亜鉛薄膜の製造方法。

【請求項14】 前記水溶液中に更に酸を含むことを特徴とする請求項1記載の酸化亜鉛薄膜の製造方法。

【請求項15】 基体上にスパッタ法により第1の酸化亜鉛薄膜を形成する工程と、少なくとも硝酸イオン、亜鉛イオン、及び炭水化物を含有してなる水溶液に前記基体を浸漬し、該溶液中に浸漬された電極との間に通電することにより、第2の酸化亜鉛薄膜を前記第1の酸化亜鉛薄膜上に形成する工程と、半導体層を形成する工程を含むことを特徴とする光起電力素子の製造方法。

【請求項16】 前記炭水化物が単糖類、二糖類、又は

多糖類であることを特徴とする請求項15記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項17】 前記炭水化物が2種類以上の炭水化物の混合物であることを特徴とする請求項15記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項18】 前記炭水化物の水溶液中の濃度が0.001mol/lから1.0mol/lであることを特徴とする請求項15記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項19】 前記導電性基板がステンレス板、銅板、銅板、真鍮板、アルミニウム板から選ばれる一種であることを特徴とする請求項15記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項20】 前記電極が亜鉛電極であることを特徴とする請求項15記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項21】 前記水溶液の温度が50℃以上であることを特徴とする請求項15記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項22】 前記電流の電流密度が10mA/dm²から10A/dm²であることを特徴とする請求項15記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項23】 前記基体は、支持体上に金属層を形成したものであることを特徴とする請求項15記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項24】 前記金属層はアルミニウムであることを特徴とする請求項23記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項25】 前記支持体を蝕刻する工程を含むことを特徴とする請求項23記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項26】 前記支持体は、ガラス、セラミクス、又は樹脂であることを特徴とする請求項23記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項27】 前記導電性基板が長尺基板であることを特徴とする請求項15記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項28】 前記水溶液中に更に酸を含むことを特徴とする請求項15記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項29】 前記半導体層は非単結晶半導体であることを特徴とする請求項15記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項30】 基体上にスパッタ法により第1の酸化亜鉛薄膜を形成する工程と、少なくとも硝酸イオン、亜鉛イオン、及び炭水化物を含有してなる水溶液に前記基体を浸漬し、該溶液中に浸漬された電極との間に通電することにより、第2の酸化亜鉛薄膜を前記第1の酸化亜鉛薄膜上に形成する工程とを有することを特徴とする半導体素子基板の製造方法。

【請求項31】 前記炭水化物が単糖類、二糖類、又は多糖類であることを特徴とする請求項30記載の半導体素子基板の製造方法。

【請求項32】 前記炭水化物が2種類以上の炭水化物の混合物であることを特徴とする請求項30記載の半導体

素子基板の製造方法。

【請求項33】 前記炭水化合物の水溶液中の濃度が0.001mol/lから1.0mol/lであることを特徴とする請求項30記載の半導体素子基板の製造方法。

【請求項34】 前記導電性基板がステンレス板、銅板、銅板、真鍮板、アルミニウム板から選ばれる一種であることを特徴とする請求項30記載の半導体素子基板の製造方法。

【請求項35】 前記電極が亜鉛電極であることを特徴とする請求項30記載の半導体素子基板の製造方法。

【請求項36】 前記水溶液の温度が50℃以上であることを特徴とする請求項30記載の半導体素子基板の製造方法。

【請求項37】 前記電流の電流密度が10mA/dm²から10A/dm²であることを特徴とする請求項30記載の半導体素子基板の製造方法。

【請求項38】 前記基体は、支持体上に金属層を形成したものであることを特徴とする請求項30記載の半導体素子基板の製造方法。

【請求項39】 前記金属層はアルミニウムであることを特徴とする請求項38記載の半導体素子基板の製造方法。

【請求項40】 前記支持体を蝕刻する工程を含むことを特徴とする請求項38記載の半導体素子基板の製造方法。

【請求項41】 前記支持体は、ガラス、セラミクス、又は樹脂であることを特徴とする請求項38記載の半導体素子基板の製造方法。

【請求項42】 前記導電性基板が長尺基板であることを特徴とする請求項30記載の半導体素子基板の製造方法。

【請求項43】 前記水溶液中に更に酸を含むことを特徴とする請求項30記載の半導体素子基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は酸化亜鉛薄膜の製造方法及びそれを用いた光起電力素子に係わる。

【0002】

【従来の技術】従来より、光起電力素子は長波長における収集効率を改善するために、半導体層の裏面に反射層を設ける事が知られている。また、該金属層と半導体層との間に凹凸を有する透明導電層を設けることにより、反射光の光路長を伸ばす光閉込め効果や、シャント時に過大な電流が流れることを抑制する効果がある事が知られている。透明導電層にはスパッタ法で形成したZnOが広く用いられている。

【0003】例えば「29p-MF-22ステンレス基板上のa-SiGe太陽電池における光閉込め効果」(1990年秋季)第51回応用物理学会学術講演会講演予稿集p747、あるいは「P-1A-15a-SiC/a-Si/a-SiGe Multi-Bandgap Stacked So-

lar Cells With Bandgap Profiling,"Sannomiya et al., Technical Digest of the International PVSEC-5, Kyoto, Japan, p381, 1990 には反射層と酸化亜鉛層とのコンビネーションにて、光閉込め効果による短絡電流の増大を達成したとしている。

【0004】一方、「Electrolyte Optimization for Cathodic Growth of Zinc Oxide Films" M. IZAKI and T. Omi J. Electrochem. Soc., Vol. 143, March 1996, L53や特開平8-217443などに、酸化亜鉛薄膜を亜鉛イオン及び硝酸イオンを含有する水溶液からの電解によって作成する方法が報告されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、前述のようにすでに開示された光閉込め層は、一般に抵抗加熱や電子ビームによる真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法などによって形成されている。このため、ターゲット材料などの作成工賃が高いこと、真空プロセスが必要であること、真空装置の償却費の大きいこと、材料の利用効率が高くないこと、等の問題点がある。したがって、これらの技術を用いる光起電力素子のコストを極めて高いものとして、太陽電池を産業的に応用しようとする上で大きなバリアとなっている。

【0006】また、前記亜鉛イオン及び酢酸イオンを含有する水溶液からの電解によって形成された酸化亜鉛薄膜は安価に形成することが出来るが、以下の問題点を有している。

【0007】(1)特に、電流密度を上昇させたり、溶液の濃度を上げた場合に、堆積上にミクロンオーダーを超えるような針状や球状や樹脂状などの形状をした異常成長が生成しやすく、この酸化亜鉛薄膜を光起電力素子の一部として用いた場合には、これらの異常成長が光起電力素子のシャントバスを誘発する原因となると考えられる。

【0008】(2)酸化亜鉛結晶粒の大きさにばらつきが生じやすく、大面積化したときの均一性に問題があった。

【0009】(3)基体上への密着性が抵抗加熱や電子ビームによる真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法などによって形成されたものに対して劣っていた。

【0010】(4)平滑な膜厚をもった薄膜しか形成されず、光閉込め効果のある凹凸形状を備えた堆積膜については特に触れられていなかった。

【0011】(5)光起電力素子の反射層として好適に用いられるアルミニウムの上には前記電析による酸化亜鉛薄膜の形成方法は適用することができなかった。

【0012】本発明は、電析による酸化亜鉛薄膜の形成を安定化し、かつ基板密着性に優れた製造方法を提供するものである。とくに、光起電力素子の光閉込め層に

適用するのに好適な酸化亜鉛薄膜とするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段は、基体上にスパッタ法により第1の酸化亜鉛薄膜を形成する工程と、少なくとも硝酸イオン、亜鉛イオン、及び炭水化物を含有してなる水溶液に前記基体を浸漬し、該溶液中に浸漬された電極との間に通電することにより、第2の酸化亜鉛薄膜を前記第1の酸化亜鉛薄膜上に形成する工程とを有することを特徴とする酸化亜鉛薄膜の製造方法である。

【0014】硝酸イオン、亜鉛イオンの濃度はそれぞれ0.001mol/lから1.0mol/lの範囲にあることが望ましく、より望ましくは0.01mol/lから0.5mol/lの範囲にあることが望ましく、最適には0.1mol/lから0.25mol/lの範囲にあることが望ましい。

【0015】水溶液中の炭水化物の量は、0.001g/lから300g/lの範囲にあることが望ましく、より望ましくは0.005g/lから100g/lの範囲にあることが望ましく、最適には0.01g/lから60g/lの範囲にあることが望ましい。

【0016】均一性に優れた酸化亜鉛薄膜を作成することができる詳細な理由は不明であるが、水溶液中の炭水化物とZn(OH)⁺などの亜鉛含有イオンとの相互作用によって結晶核の生成が均一に起こるためではないかと考えられる。

【0017】異常成長のない酸化亜鉛薄膜を作成することができる詳細な理由は不明であるが、基体へ炭水化物の分子が吸着し、異常成長の発達を妨げる阻止作用が働くためではないかと考えられる。

【0018】密着性に優れた酸化亜鉛薄膜を作成することができる詳細な理由は不明であるが、基体に吸着された亜鉛含有イオンが、酸化亜鉛薄膜表面を拡散して、適当な位置で結晶格子に組み込まれる過程において緻密な膜が形成され、その結果基体への密着性に優れた酸化亜鉛薄膜を作成できるのではないかと考えられる。

【0019】また、水溶液に投入以前の導電性基体を、加熱手段を用いて加熱しておくことにより、結晶性薄膜作成上重要である成膜初期成膜時における上記の炭水化物の効果がより効果的になり良質の酸化亜鉛薄膜を作成することができるようになる。この場合、導電性基体の加熱手段としては、ランプヒーターによる加熱や、別に設けた温湯槽などを用いることができる。

【0020】前記炭水化物がグルコース(ブドウ糖)、フルクトース(果糖)などの単糖類である場合には、上記の炭水化物の効果のうちで、特に均一性をあげる効果がとくに優れた酸化亜鉛薄膜を作成することができる。また、前記炭水化物がマルトース(麦芽糖)、サッカロース(ショ糖)などの二糖類である場合には、上記の炭水化物の効果のうちで、特に異常成長をなくする効果がとくに優れた酸化亜鉛薄膜を作成することができる。また、前記炭水化物がデキストリン、デンプンなどの多糖類であ

る場合には、上記の炭水化物の効果のうちで、特に密着性を上げる効果がとくに優れた酸化亜鉛薄膜を作成することができる。また、これらの炭水化物を組み合わせることによって上記の長所をいかすことで、良質の酸化亜鉛薄膜を作成することができる。

【0021】水溶液中に浸漬された電極を亜鉛電極にすることで、水溶液中の亜鉛イオンの濃度、PHなどの組成条件が一定に保たれる。その結果、電解液の組成を一定に保つために、亜鉛イオンを別途供給するなどの作業をすることなしに長期にわたってほぼ同一条件での薄膜形成が可能になり、均一性に優れた酸化亜鉛薄膜の形成が可能になる。

【0022】水溶液の温度が50℃以上の場合、及び/又は電極に対して印加する電流密度が10mA/dm²から10A/dm²の範囲ある場合に、純度の高い酸化亜鉛薄膜を効率よく作成することが可能になる。

【0023】基体表面にZnOが堆積する際の反応には、硝酸イオンNO³⁻、亜硝酸イオンNO²⁻、アンモニウムイオンNH⁴⁺、水酸化イオンOH⁻、亜鉛の水和イオンなどの中間物質が関与するものと考えられる。水溶液の温度が50℃よりも低い場合や電極に対して印加する電流密度が上記の範囲を外れる場合には、これらの中間物質を介在する反応が十分に進まずに、金属亜鉛などの酸化亜鉛以外の物質が析出するようになり、純度の高い酸化亜鉛薄膜の作成が困難になるものと考えられる。また、電流密度が10mA/dm²より小さい場合には、十分な反応速度が得られないといった問題点もある。

【0024】また前記支持体上に反射率の高い金属による金属層を設けることによって、基体としての反射率を高めることができ、より光変換効率の高い光起電力素子を作成することができる。

【0025】また、前記水溶液の温度、濃度、電流密度を変化させることで、酸化亜鉛薄膜の粒径、配向性などを変化させることができ、酸化亜鉛薄膜を複数の特性をもった複数の層で構成させることで、酸化亜鉛薄膜表面の凸凹形状にさまざまなバリエーションをもたせることや、より密着性の良い膜を作成することができる。

【0026】特にイオン濃度と電流密度は酸化亜鉛薄膜の結晶成長に密接に関連したパラメータである。金属イオン濃度のわりに電流密度が小さい場合、核の発生が少なくなるために結晶粒は大きくなり、電流密度を増すほどに結晶粒は小さくなる。金属イオンの濃度が小さくて電流密度がある程度以上高ければ、析出によって濃度分極を生じ、濃度分極は核生成を促進して成長を阻止するので結晶粒は微細になる。以上のように、酸化亜鉛薄膜の結晶状態はこれらの水溶液のパラメータによって変化させることが可能である。

【0027】光起電力素子への応用においては、微細な結晶で平滑な表面をもち下地との密着性にすぐれた第1の酸化亜鉛層と、結晶粒が大きく凸凹に富んだ表面をも

ち光閉じ込め効果の大きい第2の酸化亜鉛層との積層構造とすることが好ましい。このような酸化亜鉛層は基板への密着性と効果的な光閉じ込めを両立する事が出来る。

【0028】前記第一酸化亜鉛層の粒径は前記第二の酸化亜鉛層の粒径の1/10以下であることが望ましい。また、前記第一の酸化亜鉛層の配向性がc軸であり、前記第二の酸化亜鉛層の配向性が<101>軸を主とすることが望ましい。

【0029】結晶の配向性は硝酸亜鉛濃度によって制御することが出来る。硝酸亜鉛濃度が0.1mol/lの場合には、c軸が傾き六方片が立ち上がった形で配向し、0.025mol/l以下の場合には、c軸が基体に垂直に成膜される。

【0030】電析による酸化亜鉛薄膜の形成の前に、スパッタ法によって形成する酸化亜鉛薄膜の膜厚は電析が可能になる程度でできるだけ薄くすることが望ましい。これにより電析による成膜の経済的效果を生かすことができる。

【0031】

【発明の実施の形態】

酸化亜鉛薄膜の製造方法

図1に本発明の酸化亜鉛薄膜の形成装置の一例を示す。

【0032】101は耐腐食容器であり、硝酸イオンと亜鉛イオンおよび炭水化物を含んでなる水溶液102が保持される。所望の酸化亜鉛膜を得るためには、硝酸イオン、亜鉛イオンの濃度はそれぞれ0.001mol/lから1.0mol/lの範囲にあることが望ましく、より望ましくは0.01mol/lから0.5mol/lの範囲にあることが望ましく、最適には0.1mol/lから0.25mol/lの範囲にあることが望ましい。

【0033】硝酸イオン、亜鉛イオンの供給源としては、特に限定するものではなく、両方のイオンの供給源である硝酸亜鉛でもよいし、硝酸イオンの供給源である硝酸アンモニウムなどの水溶性の硝酸塩と、亜鉛イオンの供給源である硫酸亜鉛などの亜鉛塩の混合物であってもよい。

【0034】また炭水化物の種類は特に制限されるものではないが、グルコース(ブドウ糖)、フルクトース(果糖)などの単糖類、マルトース(麦芽糖)、サッカロース(ショ糖)などの二糖類、デキストリン、デンプンなどの多糖類などや、これらを混合したものを用いることができる。

【0035】水溶液中の炭水化物の量は、異常成長がなく、均一性及び密着性に優れた酸化亜鉛薄膜を得るためには、0.001g/lから300g/lの範囲にあることが望ましく、より望ましくは0.005g/lから100g/lの範囲にあることが望ましく、最適には0.01g/lから60g/lの範囲にあることが望ましい。

【0036】103は導電性の基体であって、陰極とされ

ている。104は対向電極であり、液相堆積される金属である亜鉛のほか、白金、炭素などを用いることができる。また、対向電極104は陽極とされる。陰極である基体103と陽極である対向電極104は、負荷抵抗106を経て電源105に接続されており、ほぼ一定の電流を流すようにされている。所望の酸化亜鉛膜を得るためには、電流密度が10mA/dm²から10A/dm²の範囲にあることが望ましい。

【0037】また、溶液を攪拌して層形成ムラを減らし、層形成速度を上げて効率化を図るために、溶液吸入口を複数もった吸入バー108、同様に溶液射出口を複数もった射出バー107、溶液循環ポンプ111、溶液吸入バー108と溶液循環ポンプ111を接続する吸入溶液パイプ109、溶液射出バー107と溶液循環ポンプ111を接続する射出溶液パイプ110とからなる溶液循環系を用いている。小規模な装置にあつては、このような溶液循環系のかわりに、磁気攪拌子を用いることができる。

【0038】また、ヒーター112と熱電対113を用いて、温度をモニターしながら水溶液の温度制御を行う。所望の酸化亜鉛膜を得るためには水溶液の液温が50℃以上であることが望ましい。

【0039】第1の酸化亜鉛膜の堆積後、条件を変えて、引き続いて第2の酸化亜鉛膜を堆積してもよい。

【0040】酸化亜鉛薄膜を作成する前に基体103を加熱させるために温湯槽114に基体を浸漬しておいてもよい。温湯槽114には、ヒーター115と熱電対116を用いて温度調整されたお湯が入っており、基体103を加熱できるようにになっている。

【0041】連続形成装置

図2の装置は可とう性(柔軟性)を有する長尺シート状の導電性基体201の表面上に酸化亜鉛層を水溶液中から連続的に形成することのできる装置である。

【0042】導電性基体201の裏面には、酸化亜鉛膜の堆積を防ぐための絶縁テープ(不図示)が貼ってある。202は導電性基体201をロール状に巻きつけた送り出しロール、203は該導電性基体を巻き取る巻き取りロールで、導電性基体は多くの搬送ロール204を介して巻き取りロール203に巻き取られていく。各ロールの直径は基板の塑性変形を防止するために導電性基体の材質に応じて決定する必要がある。

【0043】205は導電性基体を加熱するための温湯槽で、ごみを除去するフィルターを内蔵する循環系206が接続され、温湯槽内部にはヒーター207がある。

【0044】208は酸化亜鉛層を形成する液相堆積槽で、同じくごみを除去するフィルターを内蔵する循環系209が接続され、液相堆積槽内部には亜鉛電極210、ヒーター211があり、外部には定電流電源212が接続されている。循環装置209は溶液濃度を監視し、随時溶液を追加するシステムを持っている。

【0045】213は洗浄槽で、同じくごみを除去するフ

ィルターを内蔵する循環系214が接続されている。215は温風乾燥を行なう乾燥室である。

【0046】この装置によれば酸化亜鉛薄膜の形成を低コストに行うことが出来る。

【0047】(基体)本発明で用いられる基体は、磁性あるいは非磁性の各種金属の支持体を母体としたものである。なかでもステンレススチール板、銅板、銅版、真鍮板、アルミニウム板などは、価格が比較的安くて好適である。

【0048】これらの金属板は、一定の形状に切断しても良いし、板厚によっては長尺のシート状の形状で用いても良い。この場合にはコイル状に巻くことができるので、連続生産に適合性が良く、保管や輸送も容易になる。また、用途によってはシリコンなどの結晶基板、ガラスやセラミックスの板を用いることもできる。支持体の表面は研磨しても良いが、例えばブライトアニール処理されたステンレス板のように仕上がりの良い場合にはそのまま用いても良い。

【0049】光起電力素子への応用

本発明の方法で形成された酸化亜鉛薄膜を適用した光起電力素子の断面模式図を図3に示す。図中301-1は支持体、301-2は金属層、301-3は透明導電層、302は本発明の方法で形成された酸化亜鉛層、303は半導体層、304は透明導電層、305が集電電極である。上記の支持体301-1、金属層301-2、透明導電層301-3が本発明という導電性基体301を形成している。

【0050】酸化亜鉛層302は、粒径及び結晶軸の配向性の異なる複数の層を積層したものでもよい。

【0051】太陽光は、光起電力素子の304側から入射される。500nmより短い短波長の光は、次の半導体層303でほとんど吸収されてしまう。一方、バンド吸収端より長い波長である700nm程度より波長の長い光は、その一部が半導体層303を透過して、透過層である酸化亜鉛膜302を通り抜け、金属層301-2あるいは支持体301-1で反射され、再び透過層である酸化亜鉛膜302を通り抜け、半導体層303にその一部もしくは多くが吸収される。

【0052】このとき、支持体301-1及び/または金属層301-2及び/または透明層である酸化亜鉛層302及び/または半導体層303に凸凹が形成されていて光の行路を曲げるに足るものであると、光路が傾くことによって半導体層303を透過する光路長が伸び、吸収が大きくなることが期待される。この光路長の伸びることによる吸収の増大は、光に対して殆ど透明な層では殆ど問題にならないほど小さいが、ある程度吸収の存在する領域、即ち光の波長が物質の吸収端近傍の波長であると、指数関数的になる。透明層である酸化亜鉛層302は可視光から近赤外光に対して透明であるから、600nmから1200nmの光は半導体層303において吸収されることになる。

【0053】金属層301-2は必須のものではないが、ステンレススチールや銅板のようにそのままでは反射性が

低い基板や、ガラスやセラミックスのようにそのままでは導電性の低い材料からなる支持体では、その上に銀や銅あるいは金あるいはアルミニウムのような反射率の高い金属層301-2を設けるのが好ましい。また、金属層301-2にアルミニウムをもちいた場合には、上記の水溶液にアルミニウムが溶解するのを防ぐため、金属層301-2上に極薄の透明導電膜層301-3を用いる。

【0054】(半導体層)半導体層の材料としては、p-n接合、p-i-n接合、ショットキー接合、ヘテロ接合などが挙げられ、半導体材料としては、水素化非晶質シリコン、水素化非晶質シリコンゲルマニウム、水素化非晶質シリコンカーバイド、微結晶シリコンまたは多結晶シリコン等が使用できる。

【0055】特に、長尺基板上に連続的に形成するのに好適なのはアモルファスあるいは微結晶のSi、C、Ge、またはこれらの合金である。同時に、水素及び/又はハロゲン原子が含有される。その好ましい含有量は0.1乃至40原子%である。さらに、酸素、窒素などを含有してもよい。これらの不純物濃度は $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下が望ましい。さらにp型半導体とするにはIⅢⅠ属元素、n型半導体とするにはV属元素を含有する。

【0056】スタックセルの場合、光入射側に近いpin接合のi型半導体層はバンドギャップが広く、遠いpin接合なるにしたがいバンドギャップが狭くなるのが好ましい。また、i層の内部ではその膜厚の中央よりもp層寄りにバンドギャップの極小値があるのが好ましい。

【0057】光入射側のドーパ層は光吸収の少ない結晶性の半導体か、又はバンドギャップの広い半導体が適している。

【0058】(半導体層の製造方法)上述の半導体層を形成するには、マイクロ波(MW)プラズマCVD法または高周波(RF)プラズマCVD法が適している。以下の手順で形成する。〔ここで必要であれば成膜装置の図面を参照する。周知の装置であれば特に図面は必要ではない。〕

【0059】(1) 減圧状態にできる堆積室(真空チャンバー)内を所定の初期圧力に減圧する。

(2) 堆積室に原料ガス、希釈ガスなどの材料ガスを導入し、真空ポンプによって排気しつつ、堆積室内を所定の堆積圧力に設定する。

(3) 基板をヒーターによって所定の温度に設定する。

(4) MW-CVDでは、マイクロ波電源によって発振されたマイクロ波を、導波管によって導き、誘電体窓(アルミナセラミックス等)を介して前記堆積室に導入する。ただし、マイクロ波の周波数が100MHz~1GHzと低い場合は、金属電極から印加することもできる。RF-CVDでは、高周波電源からの高周波を放電電極を介して前記堆積室に導入する。

(5) 原料ガスのプラズマを生起させて分解し、堆積室内に配置された基板上に、堆積膜を形成する。

【0060】MW-CVD法の場合、堆積室内の基板温度は10

0~450°C、内圧は0.5~30mTorr、マイクロ波パワーは0.01~1W/cm²、マイクロ波の周波数は0.1~10GHz、堆積速度は、0.05~20nm/secが好ましい範囲として挙げられる。

【0061】RF-CVD法の場合、RF高周波の周波数は、0.1~100MHz、堆積室内の基板温度は、100~350°C、内圧は、0.1~10Torr、RFパワーは、0.001~0.5W/cm²、堆積速度は、0.01~3nm/secが好適な条件として挙げられる。

【0062】本発明の光起電力装置に好適なIV族及びIV族合金系非晶質半導体層の堆積に適した原料ガスは、SiH₄、Si₂H₆等のシリコン原子を含有したガス化し得る化合物、GeH₄等のゲルマニウム原子を含有したガス化し得る化合物を主とする。

【0063】さらに、炭素、窒素、酸素等を含有したガス化し得る化合物を併用してもよい。

【0064】p型層とするためのドーパントガスとしてはB₂H₆、BF₃等が用いられる。

【0065】n型層とするためのドーパントガスとしてはPH₃、PF₃等が用いられる。

【0066】特に微結晶あるいは多結晶半導体やSiC等の光吸収の少ない可視光領域の広い層を堆積する場合は水素ガスによる原料ガスの希釈率を高くし、マイクロ波パワー、あるいはRFパワーは比較的高いパワーを導入するのが好ましい。

【0067】(透明電極)透明電極107はその膜厚を適当に設定することにより反射防止膜の役割をかねることが出来る。

【0068】透明電極107はITO、ZnO、In₂O₃等の材料を、蒸着、CVD、スプレー、スピノン、浸漬などの方法を用いて形成される。これらの化合物に導電率を変化させる物質を含有してもよい。

【0069】(集電電極)集電電極108は集電効率を向上させるために設けられる。その製造方法として、マスクを用いてスパッタによって電極パターンの金属を形成する方法や、導電性ペーストあるいは半田ペーストを印刷する方法、金属線を導電性ペーストで固着する方法などがある。

【0070】なお、必要に応じて光起電力素子100の両面に保護層を形成することがある。同時に銅板等の補強材を併用してもよい。

【0071】

【実施例】

酸化亜鉛膜の作成例

溶液循環系を省略した図1に示される装置を用いた。負側の電極103としては、厚さ0.12ミリのステンレス430BAに、銅を2000Åスパッタしたものを用い裏面をテープで覆い、正側の電極104としては厚さ1ミリの4-Nの亜鉛を使用した。

【0072】溶液は硝酸亜鉛の水溶液とし、100ml

に2gの割合でサッカロースを加えた。硝酸亜鉛濃度は0.1M/lから0.0025M/lに変えた。液温は、室温から85°Cまで変え、印加電流は、0.3~100mA/cm²(0.03~10A/dm²)の範囲で変化させた。溶液循環系を省略したかわりに、液は磁気攪拌子にて常時攪拌した。

【0073】(実施例1-1)印加電流密度を約1mA/cm²で一定とし、溶液の硝酸亜鉛濃度を0.1M/l、0.025M/l、0.01M/l、0.0025M/l、に対して、液温を室温から85°C程度まで変化させて、成膜を行った。成膜された膜は、液温が60°C以上の場合、X線回析装置にて六方晶の酸化亜鉛であることが同定され、その結晶粒径をSEMにて観察したところ、図4で示されるような結果であった。60°Cより液温が低いと、金属亜鉛の析出も起こり、一定サイズの酸化亜鉛は観察されなくなった。さらに、液温が60°C以上の場合、結晶粒の配向性をX線回析から評価すると、硝酸亜鉛濃度を0.1M/lの場合には、c軸が傾き六方片が立ち上がった形で配向し、0.025M/l以下の場合には、c軸が基体に垂直に成膜されていることが判った。

【0074】(実施例1-2)次に、温度を65°Cで一定とし、溶液の硝酸亜鉛濃度を0.1M/l、0.025M/l、0.01M/lに対して、印加電流密度を約0.5mA/cm²~約100mA/cm²で変化させて、成膜を行った。堆積速度を印加電流密度の依存性としてプロットしたのが図5である。いずれの濃度でも、印加電流密度が5mA/cm²程度までは、ほぼ直線的に堆積速度が増加している。印加電流密度が5mA/cm²を越えると堆積速度が下がると共に、SEM像観察によると異常成長が見られ、酸化亜鉛ではなく金属亜鉛の析出がみられたが、攪拌によりこれを防ぐことは可能である。攪拌により少なくとも1から100mA/cm²の範囲で良好な堆積が可能であった。つまり溶液系からの成長エージェントの補給が反応を律速していることが判る。ここでも、成膜速度によらず、溶液の硝酸亜鉛濃度が0.1M/lの時にはc軸が傾いて配向し、0.025M/lおよび0.01M/lの時にはc軸配向となって結晶粒が成長していることが見いだされた。

【0075】0.1M/lの時のc軸が傾いて配向しているサンプルからのX線回析パターンを図6に、0.025M/lの時のc軸配向となって結晶粒が成長しているサンプルからのX線回析パターンを図7に、それぞれ示す。下地基板の影響は補正してある。SEM像の違いも明確であって、図6のX線回析パターンを示すサンプルは、六角の結晶片総てが立ち上がったモルフォロジーを示す一方、図7のX線回析パターンを示すサンプルは、六角の結晶片の上面だけが面内に観察される。温度の変化は、粒径を変えるのみで、このSEM像の見えかたの違いとはならない。

【0076】堆積反応に1価のイオンが介在しているか2価のイオンが介在しているか判断するため、酸化亜鉛の密度からどのくらいの成膜速度が期待されるかを計算したものが図3中の破線であり、誤差の範囲で十分に、1価のイオンが関与している、すなわち1価収集であることが判った。このことから、おそらく水溶液中から酸化亜鉛を成長させるのに鍵となる因子は $Zn(NO_3)^+$ であることが推定される。

【0077】すなわち、上述の実施例より、約50℃より高い温度で酸化亜鉛の堆積が良好におこなわれ、その結晶粒径は溶液濃度と液温に依ること、堆積速度は印加する電流密度に依存すること、配向性は溶液濃度に依存すること、それらを支配している因子が $Zn(NO_3)^+$ であるらしいこと、が見出された。このことは、溶液濃度と液温を適宜選ぶと、硝酸亜鉛とサッカロースを含む水溶液から、所定の結晶粒の酸化亜鉛膜を所望の配向性(c軸を傾けるか垂直にするか)で成膜できることを示している。

【0078】(実施例2-1) 5×5cmのステンレス(430BA)基板の上に水溶液から酸化亜鉛を3000オングストローム堆積した。即ち、99.99%の亜鉛板を正極とし、該ステンレス基板を負極として、70度に保った、サッカロース20g/lを加えた0.1M/l硝酸亜鉛水溶液に浸漬し、この水溶液を攪拌しながら、ガルバノスタットを用いて、間隔3.5cmの両極間の間に、20mAの電流を流した。10分後には、散乱による乳白色を呈する酸化亜鉛の膜が析出した。この時の水溶液の水素イオン濃度(pH)は5.4であった。これを圧搾空気で水切りして得られた膜を膜aとする。

【0079】(実施例2-2) 実施例1-1の水溶液を純水で40倍に希釈加え、温度を85度に保った以外は実施例1-1と同じ手順にて同じく3000オングストロームの酸化亜鉛層を得た。pHは6.4であり、透明な干渉色を呈する膜が堆積した。これを膜bとする。

【0080】(参考例2-3) 実施例1-1と同じステンレス基板の上にDCマグネトロン・スパッタで酸化亜鉛を同様の厚みで蒸着した。即ち、酸化亜鉛ターゲットを用い、Arを2sccm流しながら10mTorrにて100Wのパワーで5分間スパッタし、3000オングストロームの酸化亜鉛層を得た。膜の外観は実施例1-2の様に干渉色を呈する透明な膜であった。これを膜cとする。

【0081】(参考例2-4) 同様のステンレス基板の上に参考例2-3と同じくDCマグネトロン・スパッタで酸化亜鉛を5倍の厚みで蒸着した。厚みを厚くするために、蒸着時間を5倍とした。できた膜は1.5ミクロンであった。膜の外観は干渉色を呈する透明な膜であった。これを膜dとする。

【0082】(実施例2-5) 堆積時間を3分としたほ

かは実施例1-2と同じ方法で、透明な干渉色を呈する、約1000オングストロームの酸化亜鉛層を堆積させた。この後、約1000オングストロームの酸化亜鉛層が堆積したステンレス基板を電極として、堆積時間を7分としたほかは実施例1-1と同じ方法で、約2000オングストロームの酸化亜鉛層を積層せしめた。この複合の膜を膜eとする。

【0083】膜aの分光全反射率は、膜厚が薄いにも関わらず、近赤外領域で干渉パターンがぼやけ、極めて散乱特性の良いことを示していた。

【0084】膜aからeをSEMにて観察したところ、膜aと膜eは1.2ミクロンの前後の径の扁平状の多結晶構造であり、膜bは0.1ミクロン前後の径の鱗状の多結晶構造であり、膜c及びdはSEMにては分解能が不十分で配向性を評価するだけの形状が見られなかったが、数百オングストロームの粒径の粒状集合構造であることは確認できた。

【0085】膜aからcをX線回折によって評価したところ、膜aは図6に示す様な結果となり、酸化亜鉛の六方晶系の回折でc軸が垂直から倒れているものが主要な部分を占めることが解った。この時のX線回折の<002>の強度が<101>の強度の30%であった。膜bとcは<002>の回折ピークが主要であり、膜bの回折パターン例は、図7に示すようにc軸に配向していることが判明した。

【0086】更に、膜a、b、c、d、eの上に、順次a-Si(n)、a-SiGe(i)、mc-Si(p)をマイクロ波CVDで蒸着し、次にITOを600オングストロームに蒸着し、更に銀でグリットを形成して上部取出し電極とした。この様にして作製した太陽電池をソーラーシュミレータのもとで評価したところ、膜aの短絡電流密度Jscは10.2mA、膜bの短絡電流密度Jscは9.5mA、膜cの短絡電流密度Jscは8.6mA、膜dの短絡電流密度Jscは9.3mA、膜eの短絡電流密度Jscは10.0mA、と大きな違いを生じた。

【0087】更にまた、膜a、b、c、d、eを基板ごと折り曲げて剥離性を検討した。膜aは、折り曲げ部分で剥離が始まり、曲げ戻してほとんど剥離してしまった。一方膜b、c、d、eは180度の角度で折り曲げても剥離は観察されず、密着性の高いことが確認された。

【0088】光起電力素子への応用例

(実施例3) 半導体層にpin接合を3つ有する太陽電池を作成した。具体的には、支持体(SUS430 15×15cm² 厚さ0.2mm)/金属層Ag/透明導電層ZnO/半導体層/透明導電層ITO/集電電極Crで構成された太陽電池を作成した。

【0089】まず、支持体上に金属層Agを通常のスパッタ法で作成して、導電性基体を作成した。次に、図1の装置を用いて湯槽で85℃の温水に浸して予め加熱した

導電性基体上に、表1の条件に示すようにグルコースを含有した硝酸イオンと亜鉛イオンを含む水溶液を用いて透明導電層ZnOを2.0 μ mの厚さで作成した。

【0090】半導体層は第1のn型ドーパ層 a-Si:H:P/第1のi層 a-SiGe:H/第1のp型ドーパ層

μ c-Si:H:B/第2のn型ドーパ層 a-Si:H:P/第2のi層 a-SiGe:H/第2のp型ドーパ層

μ c-Si:H:B/第3のn型ドーパ層 a-Si:H:P/第3のi層 a-Si:H/第3のp型ドーパ層

μ c-Si:Hといった構成のものをプラズマCVD法で作成した。透明導電層ITOは通常のスパッタ法、集電極Crは通常の真空蒸着法で作成した。透明導電層ITOは、マスキングによって半導体層の上に1cm²の面積をもった円形状に計100個作成してサブセルとし、それぞれのサブセル上に集電極を作成した。

【0091】(比較例1)透明導電層ZnOを表2に示す条件で作成した以外は、実施例3と同様に、半導体層にpin接合を3つ有する図3の太陽電池を作成した。実施例3と同様に、透明導電層ITOは、マスキングによって図3に示すように半導体層の上に1cm²の面積をもった円形状に計100個作成しサブセルとし、それぞれのサブセル上に集電極を作成した。

【0092】実施例3の太陽電池と比較例1の太陽電池の太陽電池特性をソーラーシミュレーター(AM1.5、100mW/cm²、表面温度25℃)を用いて測定した。同時にシャント抵抗(Rsh)を測定してリーク電流の発生度を評価した。シャント抵抗については、実用に耐えうるための基準を設け、その基準を上回ったものを良品とみなし、良品率から酸化亜鉛薄膜の異常成長の発生度を評価した。また、良品と判断されたサブセルの太陽電池特性を調べ、光変換効率の標準偏差からそのばらつき具合を調べ、酸化亜鉛薄膜の均一性として評価した。また、HI試験(高温高湿試験)を行なった太陽電池を基盤目テープ法を用いて密着性を評価した。HI試験は、それぞれの太陽電池を環境試験箱に投入し、温度85℃、湿度85%の状態で100時間保持する方法で行なった。基盤目テープ法は、環境試験箱から取り出した太陽電池を1mmのすきま間隔にカッターナイフで支持体に達する切り傷を基盤目状につけ、この基盤目の上に粘着テープを張り、はがしたあとの膜の付着状態を目視によって観察する方法で行なった。

【0093】その結果、実施例3の太陽電池は比較例1の太陽電池に比べて良品率、良品サブセルの光変換効率の標準偏差、基盤目テープ法による密着性試験とも優れていたが、とくに良品サブセルの光変換効率の標準偏差は比較例1の1/5と小さかった。

【0094】(実施例4)実施例3におけるグルコースをサッカロースに変えたほかは実施例3と同様にして太陽電池を作成した。条件を表3に示す。

【0095】その結果、実施例4の太陽電池は比較例1の

太陽電池に比べて良品率、良品サブセルの光変換効率の標準偏差、基盤目テープ法による密着性試験とも優れていたが、とくに良品率は100%であった。

【0096】(実施例5)実施例3におけるグルコースをデキストリンに変えたほかは実施例3と同様にして太陽電池を作成した。条件を表4に示す。

【0097】その結果、実施例5の太陽電池は比較例1の太陽電池に比べて良品率、良品サブセルの光変換効率の標準偏差、基盤目テープ法による密着性試験とも優れていたが、とくに基盤目テープ法による密着性試験が優れていた。

【0098】(実施例6)実施例3におけるグルコースをグルコース、サッカロース、及びデキストリンの混合物に変えたほかは実施例3と同様にして太陽電池を作成した。条件を表5に示す。

【0099】その結果、実施例6の太陽電池は比較例1の太陽電池に比べて良品率、良品サブセルの光変換効率の標準偏差、基盤目テープ法による密着性試験とも優れていた。

【0100】(実施例7)実施例6における硝酸イオン濃度を2倍にした他は実施例6と同様に光起電力素子を作成した。条件を表6に示す。

【0101】その結果、実施例7の太陽電池は比較例1の太陽電池に比べて良品率、良品サブセルの光変換効率の標準偏差、基盤目テープ法による密着性試験とも優れていた。

【0102】(実施例8)図1の装置を用いて表7に示す条件でNESAガラス上にZnOを2.0 μ mの厚さで堆積させたサンプルを作成した。サンプルは表7に示した温度ごとに6種類作成した。サンプルの透過率をスペクトロメーターで測定し、800nmの透過率の値を比較したところ、水溶液温度が50℃以上の5サンプルはほぼ同様な透過率を示したが、水溶液温度が40℃のサンプルは50℃以上のサンプルに対して10%低い透過率を示した。

【0103】続いて実施例3と同様に光起電力素子を作成した。

【0104】実施例8の太陽電池の太陽電池特性をソーラーシミュレーター(AM1.5、100mW/cm²、表面温度25℃)を用いて測定した。その結果、水溶液温度が50℃以上の5つの太陽電池は、ほぼ同様な光変換効率を示したが、水溶液温度が40℃の太陽電池は50℃以上の太陽電池に対して10%低い光変換効率を示した。

【0105】以上のことから、硝酸イオンと亜鉛イオンと炭水化物を含有してなる水溶液の温度が50℃以上で優れた光起電力素子ができることがわかった。

【0106】(実施例9)図1の装置を用いて表8に示す条件でNESAガラス上にZnOを2 μ mの厚さで堆積させたサンプルを作成した。サンプルは表8に示した電流密度ごとに6種類作成した。サンプルの透過率をスペクトロメーターで測定し、800nmの透過率の値を比較したところ、

電流密度が10mA/dm²から10A/dm²の4サンプルでは、ほぼ同様な透過率を示したが、電流密度が5mA/dm²と20A/dm²のサンプルは10mA/dm²から10A/dm²の4サンプルに対して5%低い透過率を示した。

【0107】続いて実施例3と同様に光起電力素子を作成した。

【0108】実施例9の太陽電池の太陽電池特性をソーラーシミュレーター(AM1.5、100mW/cm²、表面温度25℃)を用いて測定した。その結果、電流密度が10mA/dm²から10A/dm²の4つの太陽電池は、ほぼ同様な光変換効率を示したが、電流密度が5mA/dm²と20A/dm²の太陽電池は電流密度が10mA/dm²から10A/dm²の太陽電池に対して5%低い光変換効率を示した。

【0109】以上のことから、印加する電流密度が10mA/dm²から10A/dm²の範囲で優れた光起電力素子ができることがわかった。

【0110】(実施例10)実施例6における亜鉛イオン濃度を半分にし、印加電流密度を2倍にした第1の酸化亜鉛層を形成し(表9)、続いて、硝酸亜鉛濃度を半分にし、印加電流密度を1/10にして第2の酸化亜鉛層を形成した(表10)。その後実施例3と同様に光起電力素子を作成した。

【0111】その結果、実施例10の太陽電池は比較例1の太陽電池に比べて良品率、良品サブセルの光変換効率の標準偏差、基盤目テープ法による密着性試験とも優れていた。

【0112】(実施例11)他の実施形態の例として長尺シートを用いて図3の構成の太陽電池を作成した。半導体層は実施例3と同様にpin接合を3つ有するものを用いた。成膜方法は生産性の高いRoll-to-Roll方式で行なった。

【0113】まず、Roll-to-Roll方式を用いたスバックリング法を用いてSUS430BA(厚さ0.15mm)からなる支持体上にアルミニウムからなる金属層0.1μmと酸化亜鉛からなる透明導電層0.1μmを形成し導電性基体401を作成し、その後図2に示す装置で酸化亜鉛層を電気化学的に形成した。条件を表11に示す。

【0114】その後、rolltoroll装置によって実施例3と同様の太陽電池を作成した。

【0115】その結果、実施例9のすべての太陽電池は比較例1の太陽電池に比べて良品率、良品サブセルの光変換効率の標準偏差、基盤目テープ法による密着性試験とも優れていたが、とくに基盤目テープ法による密着性試験が優れていた。

【0116】(実施例12-1)約5cm角で厚さ0.12ミリのステンレス430BAを基体とし、表12の条件で第1の酸化亜鉛層を形成し、表13の条件で第2の酸化亜鉛層を形成した。SEM像では、第一の酸化亜鉛層はほぼ0.05ミクロンの結晶粒からなり、X線回折ではc軸配向していた。第二の酸化亜鉛層は、ほぼ0.3ミ

クロンの結晶粒が<101>軸配向していた。

【0117】さらにこのあと、半導体層として、CVD法により、n型非晶質シリコン(a-Si)を200Å、p型非晶質シリコン(a-Si)を2000Å、p型微結晶シリコン(mc-Si)を140Åの順に積層した。さらに、酸素雰囲気中の加熱蒸着でITOを650Å蒸着し、反射防止効果のある上部電極としての透明導電膜とした。この上に銀によるグリッドを加熱蒸着により堆積して上部取り出し電極とした。

【0118】この素子を疑似太陽光の下で測定したところ、短絡電流密度J_{sc}が11.0mAであった。

【0119】(実施例12-2)第一及び第二の酸化亜鉛層の形成条件を、それぞれ表14及び表15に示す条件にした他は、実施例12-1と同様に光起電力素子を作成した。

【0120】第一の酸化亜鉛層のSEM像は、ほぼ0.05ミクロンの結晶粒が、X線回折でc軸に配向しており、第二の粒径の、第二の配向性を持つ六方晶系多結晶からなる第二の酸化亜鉛層のSEM像は、ほぼ1.3ミクロンの結晶粒がc軸を傾けて配向していた。

【0121】この素子を疑似太陽光の下で測定したところ、短絡電流密度J_{sc}が11.5mAであった。

【0122】(比較例2)酸化亜鉛層を形成しなかったほかは、実施例1と同じ条件で、光起電力素子を作成した。この素子を疑似太陽光の下で測定したところ、短絡電流密度J_{sc}は、7.3mAであった。したがって本発明の素子は優れた特性を有することがわかった。

【0123】(実施例13)約5cm角で厚さ0.12ミリのステンレス430BAを基体とし、これをアルカリ洗浄し、表面に近赤外で反射特性のよい金属層として銅を2000Åスパッタしたのちに、実施例12-2と同様の条件で酸化亜鉛層を形成し、光起電力素子を作成した。

【0124】この素子を疑似太陽光の下で測定したところ、短絡電流密度J_{sc}が13.9mAと優れた特性を示した。

【0125】(比較例3)酸化亜鉛層と形成しなかったほかは、実施例14と同じ条件で光起電力素子を形成した。この素子を疑似太陽光の下で測定したところ、短絡電流密度J_{sc}は8.3mAであった。

【0126】したがって本発明の素子は優れた特性を有することがわかった。

【0127】(実施例14)図8に示す連続形成装置で本発明の酸化亜鉛層を2層形成した。

【0128】まずオイルで防錆された支持体ロール803は脱脂浴槽806にてオイル分を脱脂される。脱脂浴805は、水1リットル中に硫酸60mlと塩酸(37%塩化水素水(以下同様))70mlを含んでなる水溶液である。温度は室温とする。

【0129】しかるのち搬送ローラー807を経て、水

洗槽810に搬送される。水洗シャワー808と811にて水洗が十分に行われる。水量は最低毎分2リットルあることが好ましい。

【0130】次に支持体ロールは、搬送ローラー812を経て、酸性蝕刻浴槽815に搬送される。ここで、フッ酸および硝酸による支持体803の蝕刻が行われる。用いる酸性蝕刻浴814は、硝酸5に対してフッ酸(46%フッ化水素酸、以下同様)3、酢酸1を混合したものである。温度は室温とする。この蝕刻によりこの後に形成される金属層が支持体により密着する効果がある。また、蝕刻による凹凸が後で形成される酸化亜鉛薄膜の凹凸形成に効果的な役割を果たす。これによりより効果的な光閉込め効果を有する光起電力素子とすることが出来る。

【0131】さらに脱脂浴後の水洗浴と同様の水洗浴槽819に搬送される。次工程の金属層形成浴がアルカリ性であるから、弱アルカリのシャワーとすることも可能である。

【0132】支持体ロール803は搬送ローラー821、822を経て、金属層形成浴槽826にて金属層を形成する。金属形成浴825は、水1リットル中に、ピロ燐酸銅80g、ピロ燐酸カリウム300g、アンモニア水(比重0.88)6ml、硝酸カリウム10gからなる。液温は、50℃～60℃で制御する。pHは8.2～8.8の範囲に入るようにする。陽極824には銅板を用いる。本装置にては支持体ロール803が接地電位とされているので、陽極の銅板での電流を読んで層形成を制御する。本例では電流密度3A/dm²とした。また、層形成速度は60Å/sであり、金属形成浴中で形成された金属層802の層厚は4000Åであった。

【0133】その後、水洗槽833で水洗されたのち、支持体ロール803は搬送ローラー835、836を経て、第一の酸化亜鉛層形成浴槽840に搬送され、第一の酸化亜鉛層103が形成される。透明導電性層形成浴839は、水1リットル中に硝酸亜鉛・6水塩1g、サッカロース20gを含んでなり、85℃の温度に保たれる。pHは5.9から6.4に保持される。対向電極838は表面をバフ研磨した亜鉛が用いられる。この亜鉛対向電極に流す電流密度は2A/dm²とした。また、層形成速度は100Å/sであり、第一の酸化亜鉛層103の層厚は1μmであった。

【0134】その後、水洗槽847で水洗されたのち、支持体ロール803は搬送ローラー849、850を経て、第二の酸化亜鉛層形成浴槽854に搬送され、第二の酸化亜鉛層104が形成される。第二の酸化亜鉛層形成浴839は、水1リットル中に硝酸亜鉛・6水塩30g、サッカロース20gを含んでなり、75℃の温度に保たれる。pHは5.2から5.8に保持される。対向電極852は表面バフ研磨した亜鉛が用いられる。この亜鉛対向電極に流す電流密度は2A/dm²とした。ま

た、層形成速度は100Å/sであり、第二の酸化亜鉛層形成浴中で形成された、第二の酸化亜鉛層104の層厚は1μmであった。

【0135】さらに、支持体ロール803は水洗槽861に送られて水洗される。

【0136】しかるのち支持体ロール803は搬送ローラー863を経て乾燥炉864に送られる。乾燥炉864は温風ノズル865と赤外線ヒーター866からなっており、温風は流水も同時に行う。温風ノズル865からの温風は150℃で制御し、赤外線ヒーター866は200℃で制御した。最後に巻き取りローラー802によって巻き取られる。

【0137】支持体ロールのプロセススピードは20cm/minとした。支持体ロールにかかわっている張力は10kgとした。張力は巻き取りローラー802に組み込まれた不図示の張力調整クラッチによって制御される。

【0138】金属層形成浴槽826は空気攪拌とし、第一の酸化亜鉛層形成浴槽840及び第二の酸化亜鉛層形成浴槽854は機械攪拌とした。また、いずれも、ガラス電極を用いた温度補正を内蔵したpH計にて常時浴のpHモニターし、金属層形成浴槽826ではアンモニアを追加し、第一の酸化亜鉛層形成浴槽840及び第二の酸化亜鉛層形成浴槽854では適宜硝酸亜鉛を追加して浴のpHを制御した。

【0139】その後、roll to roll装置で光起電力素子を作成した。

【0140】本実施例においては、金属形成浴625として、水1リットル中に、ピロ燐酸銅80g、ピロ燐酸カリウム300g、アンモニア水(比重0.88)6ml、硝酸カリウム10gからなる水溶液を選んだが、ピロ燐酸銅は60～110g、ピロ燐酸カリウムは100～500g、アンモニア水は1～10ml、硝酸カリウムは5～20gの範囲で使用できる。ピロ燐酸カリウムは、成膜される銅の凹凸に寄与し、多く入れると凹凸性が抑制される。また過剰なピロ燐酸カリウムは、オルソ燐酸の生成が起こり、電流密度の減少を招く。硝酸カリウムもアンモニア水も少ないと凹凸制が増大に寄与する。密着性の点からはある程度の存在が好ましい。

【0141】本実施例においては、第一の酸化亜鉛層形成839は、水1リットル中に硝酸亜鉛・6水塩1g、サッカロース20gを含んでなる水溶液を選んだが、硝酸亜鉛・6水塩は0.1g～80g、サッカロースを3g～100g、さらに硝酸を50mlを上限として加えることもできるし、また、pHの管理を容易にする目的で酢酸を3～20ml加えてもよい。

【0142】本実施例においては、第二の酸化亜鉛層形成浴853は、水1リットル中に硝酸亜鉛・6水塩30g、サッカロース20gを含んでなる水溶液を選んだが、硝酸亜鉛・6水塩は1g～80g、サッカロースを

3g～100g、さらに硝酸を50mlを上限として加えることもできるし、また、pHの管理を容易にする目的で酢酸を3～20ml加えてもよい。

【0143】(比較例4)銅と酸化亜鉛をステンレス上にスパッタ装置で堆積したほかは実施例14と同じ条件で光起電力素子を作成した。実施例14の素子は比較例4の素子に比べて1.13倍の光電変換効率を示し、本発明による光起電力素子の優れていることが示された。主にこれは、短絡電流の改善によるもので、本発明による酸化亜鉛多結晶膜のc軸が傾いた配向形状が、光起電力素子の光閉じ込めに極めて有効に働いていることを示している。

【0144】次にこの素子を、85℃～85%RHの環境試験箱に入れ、1V逆バイアスをかけ、時間経過とともに特性モニターした。比較例4の素子が10分で使用不可能シャントのレベルに近づき1時間で使用に耐えなくなったのに対し、実施例14の素子は、16時間にわたって使用可能域に留まった。したがって本発明の素子は、すぐれた特性を有することがわかった。

【0145】(実施例15)水洗ならびに溶液の温度を全工程にわたってほぼ75℃とした例を次に示す。図8で示した装置を用い、水洗は全て75℃の温水とし、すべての浴の温度も75℃とした。ただし、蝕刻浴は、硝酸3、フッ酸2、酢酸3を混合したものとし、金属層形成浴は、実施例14と同じもの、第一の酸化亜鉛層形成浴839は、水1リットル中に硝酸亜鉛・6水塩3g、硝酸2ml、酢酸1ml、サッカロース90gを含んでなるものを、第二の酸化亜鉛層形成浴853は、水1リットル中に硝酸亜鉛・6水塩30g、硝酸2ml、酢酸1ml、サッカロース90gを含んでなるものを用いた。また、電流密度は、金属層形成浴で2A/dm²、第一の酸化亜鉛層形成浴839で0.4A/dm²、第二の酸化亜鉛層形成浴853で0.6A/dm²とした。

【0146】この時、金属層202の層形成速度30Å/s、層厚2000Åであり、第一の酸化亜鉛層103の層形成速度10Å/s、層厚2000Å、第二の酸化亜鉛層104の層形成速度10Å/s、層厚12000Åであった。

【0147】この後、実施例14と同様に光起電力素子を作成した。

【0148】(比較例5)銅と酸化亜鉛をステンレス上にスパッタ装置で堆積したほかは、実施例14と同じ条件で光起電力素子を作成した。実施例15の素子は比較例5の素子と比べて1.17倍の光電変換効率を示した。

【0149】更に、本実施例にて形成された光起電力素子を85℃～85%RHの環境試験箱に入れ、1Vの逆のバイアスをかけ、時間経過とともに特性をモニターしたところ、17時間使用可能域に留まり、すぐれた安定

性を示した。したがって本発明の素子はすぐれた特性を有することがわかった。

【0150】本実施例の方法では、温度がプロセスに亘って一定となっているため、支持体ローラーが各浴に入る都度、条件が設定値と大きく変わる不都合を回避でき、装置全体の長さを最小に押さえることができるとともに、装置の低コスト化に寄与でき、ひいては光起電力素子の低価格化に貢献することができる。

【0151】

【発明の効果】本発明の酸化亜鉛薄膜製造方法によれば、真空プロセスが不要であるため、大幅に作成コストを低減する。また、歩留が高く、均一性、密着性に優れた酸化亜鉛薄膜の製造が可能になる。

【0152】また、本発明の方法で形成された酸化亜鉛薄膜を有する光起電力素子は、作成コストを大幅に低減し、かつ歩留が高く、均一性や耐環境性を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の酸化亜鉛製造装置

【図2】本発明の酸化亜鉛の連続製造装置

【図3】本発明の酸化亜鉛を光起電力素子に応用した例

【図4】本発明の酸化亜鉛の粒径の温度依存性

【図5】本発明の酸化亜鉛の堆積速度の電流密度依存性

【図6】硝酸亜鉛濃度0.1mol/lで作成された酸化亜鉛層のX線回折強度

【図7】硝酸亜鉛濃度0.025mol/lで作成された酸化亜鉛層のX線回折強度

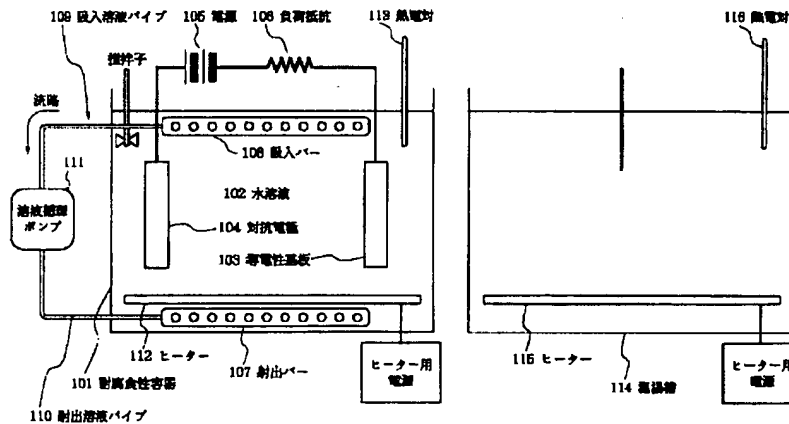
【図8】本発明の酸化亜鉛の連続製造装置

【符号の説明】

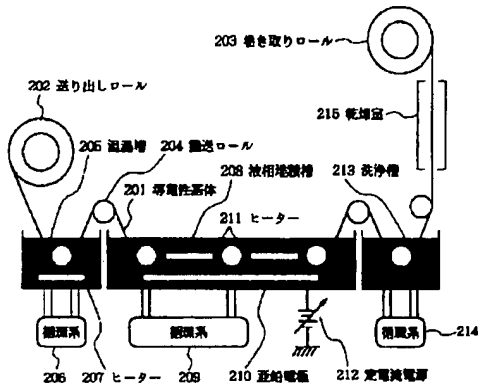
- 101 耐腐食性容器
- 102 水溶液
- 103 導電性基体
- 104 対向電極
- 105 電源
- 106 負荷抵抗
- 107 射出バー
- 108 吸入バー
- 109 吸入溶液パイプ
- 110 射出溶液パイプ
- 111 溶液循環ポンプ
- 112 ヒーター
- 113 熱電対
- 114 温湯槽
- 115 ヒーター
- 116 熱電対
- 201 導電性基体
- 201 送り出しロール
- 203 巻き取りロール
- 204 搬送ロール
- 205 温湯槽

- | | |
|---------------------------|---------------------------|
| 206 循環系 | 2、835、836、837、843、844、84 |
| 207 ヒーター | 6、849、850、851、857、858、86 |
| 208 液相堆積槽 | 0、863 搬送ローラー |
| 209 循環系 | 805 脱脂浴 |
| 210 亜鉛電極 | 806 脱脂浴槽 |
| 211 ヒーター | 808、811、817、820、831、834、8 |
| 211 定電流電源 | 45、848、859、862 水洗シャワー |
| 213 洗浄槽 | 810、819、833、847、861 水洗槽 |
| 214 循環系 | 814 酸性蝕刻浴 |
| 215 乾燥室 | 815 酸性蝕刻浴槽 |
| 301 導電性基体 | 824 陽極 |
| 301-1 支持体 | 825 金属形成浴 |
| 301-2 金属層 | 826 金属形成浴槽 |
| 301-3 透明導電層 | 827、841、855 電線 |
| 302 酸化亜鉛層 | 828、842、856 電源 |
| 303 半導体層 | 838、852 対向電極 |
| 304 透明導電層 | 839 第一の酸化亜鉛層形成浴 |
| 305 集電電極 | 840 第一の酸化亜鉛層形成浴槽 |
| 801 送り出しローラー | 853 第二の酸化亜鉛層形成浴 |
| 802 送り取りローラー | 854 第二の酸化亜鉛層形成浴槽 |
| 803 支持体ロール | 864 乾燥炉 |
| 804、807、809、812、813、816、8 | 865 温風ノズル |
| 18、821、822、823、829、830、83 | 866 赤外線ヒーター |

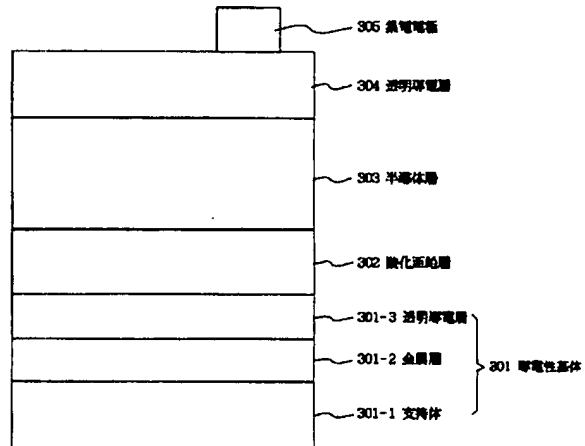
【図1】



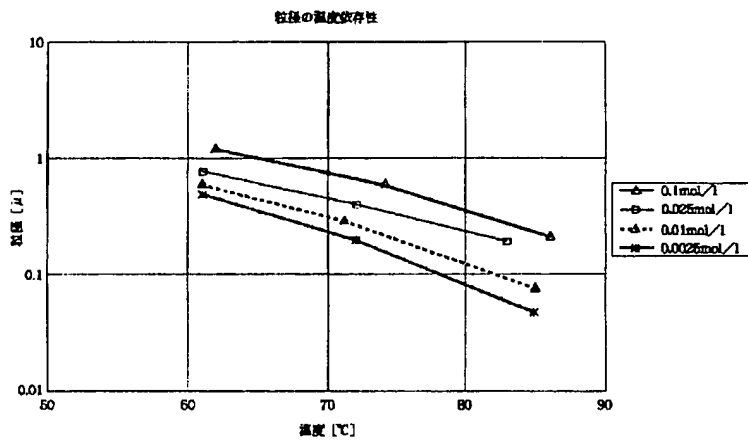
【図2】



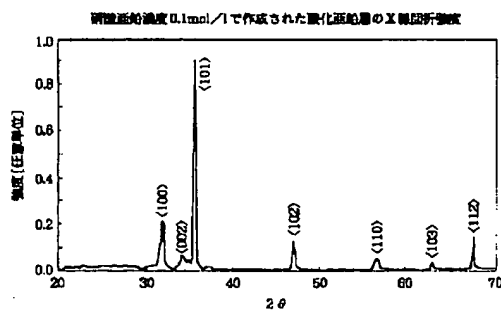
【図3】



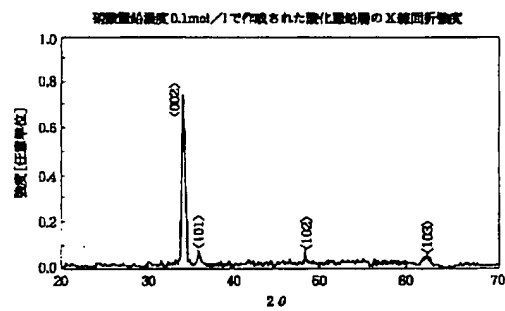
【図4】



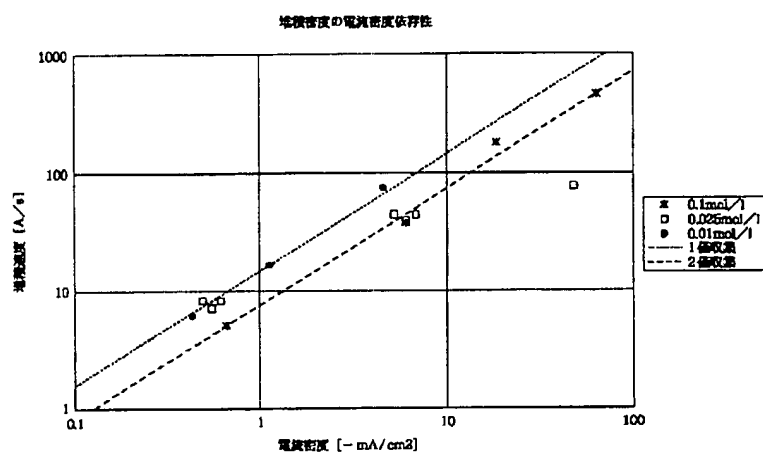
【図6】



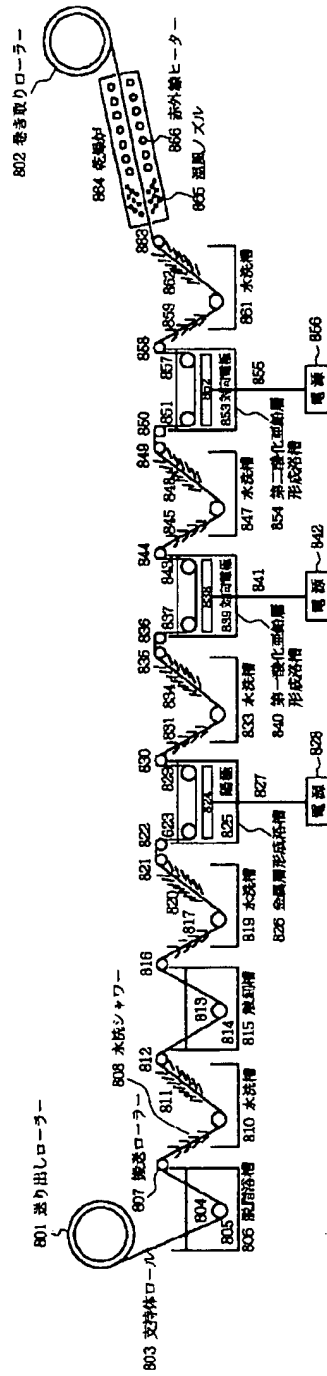
【図7】



【図5】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 近藤 隆治
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ
ン株式会社内